

- (19) Japan Patent Office (JP)  
 (12) KOKAI TOKKYO KOHO (A)  
 (11) Laid-open Application Number: Heisei 5-110218  
 (43) Publication Date: April 30, 1993

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	Id. Symbol	Office Ref. No. F1	Techn. Ind. Field
H 05 K 1/03	D	7011-4E	
B 23 B 15/08	J	7148-4F	
C 08 G 73/10	NTF	9285-4J	

Examination Request: None

No. of Claims: 5 (total pages 3)

- (21) Application No.: Heisei 3-291923  
 (22) Application Filed: October 14, 1991

- (71) Applicant: 000004226  
 Nippon Telegraph and Telephone Corp.  
 Address: 1-1-6, Uchisaiwasi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo
- (72) Inventor: Sigekuni Sasaki  
 Address: 1-1-6, Uchisaiwasi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo  
 c/o Nippon Telegraph and Telephone Corp.
- (72) Inventor: Fumio Yamamoto  
 Address: 1-1-6, Uchisaiwasi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo  
 c/o Nippon Telegraph and Telephone Corp.
- (72) Inventor: Etsuji Sugita  
 Address: 1-1-6, Uchisaiwasi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo  
 c/o Nippon Telegraph and Telephone Corp.
- (74) Patent Representative. Patent Attorney: H. Nakamoto (and two more representatives)

(54) [Title of the Invention] RECYCLABLE LAMINATE AND PRINTED CIRCUIT BOARD USING IT

(57) [Abstract]

[Object] The object of the present invention is to provide a laminate and a printed circuit board which are recyclable and have good heat resistance.

[Structure] A recyclable laminate consisting of an electrically insulating layer and an electrically conductive layer, wherein a synthetic resin soluble in a solvent and having a glass transition temperature of no less than 260°C is used as a synthetic resin component of the electrically insulating layer. A printed circuit board using the laminate. Examples of synthetic resin include polyimides and fluorinated polyimides, in particular, polyimides using 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl as a diamine component.

[Effect] Recyclability makes it possible to protect environment and conserve natural resources.

[Patent Claims]

[Claim 1] A recyclable laminate consisting of an electrically insulating layer and an electrically conductive layer, wherein a synthetic resin soluble in a solvent and having a glass transition temperature of no less than 260°C is used as a synthetic resin component of the electrically insulating layer.

[Claim 2] The recyclable laminate as described in Claim 1, wherein a polyamide soluble in a solvent and having a glass transition temperature of no less than 260°C is used as the synthetic resin.

[Claim 3] The recyclable laminate as described in Claim 1, wherein a fluorinated polyamide soluble in a solvent and having a glass transition temperature of no less than 260°C is used as the synthetic resin.

[Claim 4] The recyclable laminate as described in Claim 1, wherein a solvent-soluble polyimide, polyimide copolymer, or polyimide blend prepared by using a fluorinated diamine represented by the following structural formula (Formula 1)

(Formula 1)

...

is one of synthetic starting materials.

[Claim 5] A printed circuit board employing the recyclable laminate described in Claim 1.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Utilization] The present invention relates to a recyclable laminate having excellent heat resistance, and to a printed circuit board.

[0002]

[Prior Art Technology] From the standpoint of wiring structure, printed circuit boards can be classified into single-side sheets, two-side sheets, and multilayer sheets. They are manufactured mainly from copper-clad laminates. Copper-clad phenolic resin laminates with paper substrates, copper-clad epoxy resin laminates with paper substrates, copper-clad epoxy resin laminates with glass substrates, and copper-clad polyimide laminates have been used as the above-mentioned copper-clad laminates. Furthermore, laminates using a fluoropolymer have recently been also manufactured as laminates with a low dielectric constant for high-frequency applications. Heat resistance, dimensional stability, low dielectric constant, and low cost have been traditionally considered as main criteria in selecting synthetic resins for laminates and printed circuit boards.

In future, however, other criteria will apparently become important. Thus, recyclability is a criterion dictated by environmental concerns and shortage of natural resources. From the standpoint of this criterion, phenolic resins, epoxy resins, thermosetting polyimides, and fluoropolymers that have been used in prior art are difficult to recycle because they are insoluble in solvents and cannot be melted even by heating. Moreover, waste containing such plastics is difficult to process. By contrast, thermoplastic polyimides such as polyetherimides can be melted by heating and are soluble in solvents. Therefore, they can be recycled. However, their glass transition temperature is less than 260°C and they have insufficient heat resistance.

[0003]

[Problems Addressed by the Present Invention] The present invention was developed to resolve the above-described problems and its object is to provide a laminate and a printed circuit board which have good heat resistance in soldering and can be recycled.

[0004]

[Means to Resolve the Problem] The essence of the present invention is briefly described above. The first present invention provides a laminate consisting of an electrically insulating layer and an electrically conductive layer, wherein a synthetic resin soluble in a solvent and having a glass transition temperature of no less than 260°C is used as a synthetic resin component of the electrically insulating layer. The second present invention provides a printed circuit board manufactured from a laminate consisting of an electrically insulating layer and an electrically conductive layer, wherein a synthetic resin soluble in a solvent and having a glass transition temperature of no less than 260°C is used as a synthetic resin component of the electrically insulating layer.

[0005] The inventors have conducted an intensive study aimed at the resolution of the above-described problems. The results of this study laid the foundation for the present invention.

[0006] Examples of the electrically conductive layer employed in accordance with the present invention include sheets or foils of copper, aluminum, nickel, silver, gold and the like. It is especially preferred that a copper foil be used.

[0007] The synthetic resin employed in accordance with the present invention can be any resin which has a glass transition temperature of no less than 260°C, can be dissolved in a solvent and has good recyclability. Examples of suitable resins include polyesterimides, polyamidoimides, polyimides, and fluorinated polyimides of certain types. The especially preferred among them are polyimides, polyimide copolymers, or polyimide blends prepared by using a fluorinated diamine represented by the following structural formula (Formula 1) as a synthetic starting material.

[0008]

(Formula 1)

[0009] A polyamide acid which is a precursor for those fluorinated polyimides can be manufactured under the same conditions as those employed for the manufacture of ordinary polyamide acids. Thus, the reaction of the above-described fluorinated diamine with a tetracarboxylic acid component is usually conducted in a polar organic solvent such as N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylacetamide (DMAc), N,N-dimethylformamide and the like. In accordance with the present invention, diamines and tetracarboxylic acid components are not necessarily used together as individual compounds. Thus, several diamines and tetracarboxylic acid components can be used in a mixture. In such a case, the total number of moles of one or several diamines should be equal or almost equal to the total number of moles of one or several tetracarboxylic acid component. Furthermore, in order to manufacture a polyimide solution from a polyamide acid solution, the polyamide acid solution can be heated at a temperature of 150-200°C.

[0010] Prepregs prepared by impregnating a substrate with a synthetic resin can be used as the electrically insulating layer employed in accordance with the present invention. The synthetic resin can be used alone, or a filler can be added thereto.

[0011] Any substrate that have been ordinary used for laminated materials can be used in accordance with the present invention. Examples of suitable substrates include various glass cloth and sheets, for example, D glass, S glass, and E glass containing  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and the like, and Q glass using quartz. Examples of suitable fillers include powdered alumina, silica, beryllia, boron nitride and the like.

[0012] A laminate is obtained by employing prepregs containing the synthetic resin, laminating the required number of prepregs on one or both sides of a metal sheet, then placing a copper foil as an outer layer, heating, and pressing. The obtained laminate can be used to manufacture a printed circuit board by the ordinary method for the manufacture of circuit boards.

[0013]

[Embodiments] The present invention will be described below in greater detail based on embodiments thereof which, however, place no limitation on the present invention.

[0014] Embodiment 1

A total of 4.442 g of 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride, 3.202 g of 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl represented by Formula 1 above, and 40 g of N-methyl-2-pyrrolidone were placed in a triangular flask. The components were stirred for 48 h in a dry nitrogen flow at room temperature and then stirred under heating for 3 h at a temperature of 180°C to conduct imidization. When the resulting polyimide solution was dropwise added to water, a white solid matter has precipitated. The polyimide solid matter was dissolved in ethyl acetate to obtain a polyimide solution. The polyimide solution was infiltrated into a glass cloth serving as a reinforcing material and dried for 30 min at a temperature of 150°C to obtain a prepreg. Copper foils were placed on the top and bottom of ten such prepregs, and the stack was press molded (pressure : 40 kgf/cm<sup>2</sup>, temperature : 350°C, time : 2 h) to obtain a copper-clad laminate. The copper-clad laminate was allowed to stay for 1 day in an oven at a temperature of

300°C. The laminate was then inspected. No abnormalities were observed. Thermal properties of the employed polyimide were measured. The glass transition temperature of the polyimide was 335°C. The copper-clad laminate was then immersed in N-methyl-2-pyrrolidone and heated for 3 h at a temperature of 100°C. As a result, the polyimide was dissolved and the glass cloth and copper foil were separated. The N-methyl-2-pyrrolidone solution of polyimide was dropwise added to water and the polyimide solid matter could be recovered. A copper-clad laminate could be manufactured by the same method as described above by using the recovered polyimide solid matter.

#### [0015] Embodiment 2

A copper-clad laminate was obtained by the same operations as described above, except that 3.998 g of 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane and 0.218 g of anhydrous pyromellitic acid dianhydride were added instead of 4.442 g of 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride employed in Embodiment 1. The copper-clad laminate was allowed to stay for 1 day in an oven at a temperature of 300°C. The laminate was then inspected. No abnormalities were observed. Thermal properties of the employed polyimide were measured. The glass transition temperature of the polyimide was 343°C. The copper-clad laminate was then immersed in N-methyl-2-pyrrolidone and heated for 3 h at a temperature of 100°C. As a result, the polyimide was dissolved and the glass cloth and copper foil were separated. The N-methyl-2-pyrrolidone solution of polyimide was dropwise added to water and the polyimide solid matter could be recovered. A copper-clad laminate could be manufactured by the same method as described above by using the recovered polyimide solid matter.

#### [0016] Embodiment 3

A printed circuit board was fabricated by the usually employed subtract method by using the laminate fabricated in Embodiment 1. First, holes for aligning the printed pattern were made in the copper-clad laminate. Then, an etching resist was printed on the front surface, followed by printing the etching resist on the back surface. Etching was conducted, and then the etching resist was peeled off to form a circuit. As a result, a non-through-hole two-sided printed circuit board was fabricated. When the fabricated printed circuit board was immersed in N-methyl-2-pyrrolidone and heated for 3 h at a temperature of 100°C, the polyimide was dissolved and the glass cloth and copper foil were separated. The N-methyl-2-pyrrolidone solution of polyimide was dropwise added to water and the polyimide solid matter could be recovered.

#### [0017]

[Effect of the Invention] As described above, the laminate and printed circuit board in accordance with the present invention have good heat resistance in soldering and can be recycled. Therefore, they make a contribution to protection of environment and conservation of natural resources.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-110218

(43)公開日 平成5年(1993)4月30日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 1/03		D 7011-4E		
B 3 2 B 15/08		J 7148-4F		
C 0 8 G 73/10	NTF	9285-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 3 頁)

(21)出願番号 特願平3-291923  
 (22)出願日 平成3年(1991)10月14日

(71)出願人 000004226  
 日本電信電話株式会社  
 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号  
 (72)発明者 佐々木 重邦  
 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
 本電信電話株式会社内  
 (72)発明者 山本 二三男  
 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
 本電信電話株式会社内  
 (72)発明者 杉田 悦治  
 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
 本電信電話株式会社内  
 (74)代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

(54)【発明の名称】 リサイクル可能な積層板及びそれを用いたプリント配線板

(57)【要約】

【目的】 はんだ耐熱性を有し、かつリサイクル可能な積層板、プリント配線板を提供する。

【構成】 電気絶縁層と導電層からなる積層板において電気絶縁層の合成樹脂成分としてガラス転移温度が260℃以上で、溶媒に可溶な合成樹脂を用いるリサイクル可能な積層板。及び当該積層板を用いるプリント配線板。合成樹脂の例としては、ポリイミド、フッ素化ポリイミド、特にジアミン成分として、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルを用いたポリイミドが挙げられる。

【効果】 リサイクルが可能であり、環境保護及び省資源に有用なものである。

【特許請求の範囲】

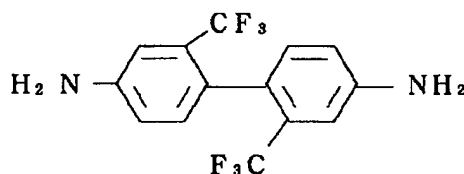
【請求項1】 電気絶縁層と導電層からなる積層板において、電気絶縁層の合成樹脂成分としてガラス転移温度が260℃以上で、溶媒に可溶な合成樹脂を用いることを特徴とするリサイクル可能な積層板。

【請求項2】 合成樹脂として、ガラス転移温度が260℃以上で、溶媒に可溶なポリイミドを用いる請求項1に記載のリサイクル可能な積層板。

【請求項3】 合成樹脂として、ガラス転移温度が260℃以上で、溶媒に可溶なフッ素化ポリイミドを用いる請求項1に記載のリサイクル可能な積層板。

【請求項4】 合成樹脂として、下記の構造式(化1)：

【化1】



で表されるフッ素化ジアミンを合成原料の一つとし、かつ溶媒可溶であるポリイミド、ポリイミド共重合体、ポリイミド混合物を用いる請求項1に記載のリサイクル可能な積層板。

【請求項5】 請求項1に記載のリサイクル可能な積層板を用いることを特徴とするプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性に優れかつリサイクル可能な積層板及びプリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】 プリント配線板としては、配線構造から片面板、両面板、多層板の3種類があり、主に銅張り積層板から製造されている。銅張り積層板には、紙基材フェノール樹脂銅張り積層板、紙基材エポキシ樹脂銅張り積層板、ガラス基材エポキシ樹脂銅張り積層板、ポリイミド銅張り積層板などがある。また最近では高周波用の低誘電率積層板としてフッ素系樹脂を用いた積層板も製造されている。従来の積層板及びプリント配線板に使用する合成樹脂を選定する基準としては耐熱性、寸法安定性、低誘電率性、低価格などであったが、これからは、別の観点からの基準が重要になってくるものと思われる。それは地球環境又は地球資源の観点からの基準でリサイクル性である。この基準からみた場合これまで用いられているフェノール樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化型ポリイミド、フッ素系樹脂は、いずれも溶媒に不溶であり、また熱にも熔融せず、リサイクル化は困難である。更に廃棄物処理も難しく、今後問題になってくるものと予想される。またポリアミドなどの熱可塑性ポリイミドは熱に熔融し、溶媒に溶けるという性質を持つ

ていてリサイクル可能であるが、ガラス転移温度が260℃未満であり、耐熱性に問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はかかる実情にかんがみ、はんだ耐熱性を有し、かつリサイクル可能な積層板、プリント配線板を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は、電気絶縁層と導電層からなる積層板において電気絶縁層の合成樹脂成分としてガラス転移温度が260℃以上で、溶媒に可溶な合成樹脂を用いることを特徴とする。そして、本発明の第2の発明は、電気絶縁層と導電層からなる積層板から製造されるプリント配線板において電気絶縁層の合成樹脂成分としてガラス転移温度が260℃以上で溶媒に可溶な合成樹脂を用いた積層板をもちいることを特徴とする。

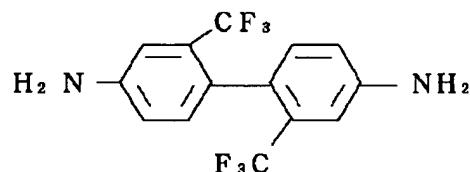
【0005】 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、本発明を完成するに至った。

【0006】 本発明で用いられる導電層としては銅、アルミニウム、ニッケル、銀、金、鉄等の板又は箔が挙げられるが、好ましくは銅箔である。

【0007】 また本発明で用いられる合成樹脂は、ガラス転移温度が260℃以上あり、溶媒に可溶でリサイクル性があるものならすべて使用できる。例えばある種のポリアミドイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、フッ素化ポリイミドなどである。特に好ましいのは、下記の構造式(化1)で示されるフッ素化ジアミンを合成原料としたフッ素化ポリイミド、フッ素化ポリイミド共重合体、フッ素化ポリイミド混合物である。

【0008】

【化1】



【0009】 これらのフッ素化ポリイミド等の前駆体であるポリアミド酸の製造方法は、通常のポリアミド酸の製造条件と同じでよく、上記のフッ素化ジアミンとテトラカルボン酸成分を一般的にはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N,N-ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させる。本発明においてはジアミンまたテトラカルボン酸成分共単一化合物で用いるばかりでなく、複数のジアミン、テトラカルボン酸成分を混合して用いる場合がある。その場合は、複数又は単一のジアミンのモル数の合計と複数又は単一のテトラカルボン酸成分のモル数の合計が等しいかほぼ等しくなるようにする。またポリアミド酸溶液からポリイミド溶液を製造するためにはポ

リアミド酸溶液を150～200℃で加熱すればよい。

【0010】本発明における電気絶縁層としては、基材に合成樹脂を含浸させたプリプレグを用いてもよく、又は合成樹脂単体、又は合成樹脂に充てん材等を添加したものをを用いてもよい。

【0011】基材としては、一般に積層材料に使用されているものがほとんど使用できる。例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等を成分とするEガラス、Sガラス、Dガラス及び石英を使用したQガラス等の各種ガラスクロス及びシート等が使用できる。また充てん材としては、アルミナ、シリカ、ベリリア、窒化ホウ素等の粉末を使用することができる。

【0012】合成樹脂がプリプレグの場合は、例えば金属板の片側又は両側にプリプレグを必要に枚数だけ重ね、更にその外側に銅箔を重ね、加熱・加圧することにより、積層板が得られる。更にこの積層板を通常の配線板製造工程により、プリント配線板を製造することができる。

#### 【0013】

【実施例】以下、実施例により本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0014】実施例1

三角フラスコに2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物4.442gと前記式(化1)で表される2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル3.202g及びN-メチル-2-ピロリドン40gを入れた。これを室温、乾燥窒素気流中で48時間かくはんした後、180℃で3時間加熱かくはんし、イミド化を行った。このポリイミド溶液を水の中へ少しずつ滴下したところ、白色固体が析出した。これをろ過後乾燥し、ポリイミド固形物を得た。このポリイミド固形物を酢酸エチルに溶解し、ポリイミド溶液を得た。補強材のガラスクロスに含浸させ、150℃で30分間乾燥させ、プリプレグを得た。このプリプレグ10枚の上下に銅箔を重ねてプレス成形(圧力:40kgf/cm<sup>2</sup>、温度:350℃、時間:2時間)により銅張り積層板を得た。この銅張り積層板を300℃のオーブンの中に1日間放置し、観察を行った結果異常は全く認められなかった。また使用したポリイミドの熱的特性を測定したところ、このポリイミドのガラス転移温度は335℃であった。次にこの銅張り積層板を、N-メチル-2-ピロリドン中に浸

漬し、100℃で3時間加熱したところ、ポリイミドは溶解し、ガラスクロス、銅箔が分離できた。更にポリイミドのN-メチル-2-ピロリドン溶液を、水の中に滴下し、ポリイミド固形物を回収することができた。回収したポリイミド固形物を用いて再度同様の方法により銅張り積層板を作製することができた。

#### 【0015】実施例2

実施例1で2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン4.442gの代りに2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン3.998gと無水ピロメリット酸二無水物0.218gを加え、同様の操作を行い銅張り積層板が得られた。この銅張り積層板を300℃のオーブンの中に1日間放置し、観察を行った結果異常は全く認められなかった。また使用したポリイミドの熱的特性を測定したところ、このポリイミドのガラス転移温度は343℃であった。次にこの銅張り積層板を、N-メチル-2-ピロリドン中に浸漬し、100℃で3時間加熱したところ、ポリイミドは溶解し、ガラスクロス、銅箔が分離できた。更にポリイミドのN-メチル-2-ピロリドン溶液を、水の中に滴下し、ポリイミド固形物を回収することができた。回収したポリイミド固形物を用いて再度同様の方法により銅張り積層板を作製することができた。

#### 【0016】実施例3

実施例1で作製した積層板を使用し、一般に用いられているサブトラクト法でプリント配線板を作製した。まず銅張り積層板に印刷合せ用穴明けを行った。次に表面にエッチングレジストを印刷した後裏面にエッチングレジストを印刷した。次にエッチングを行った後エッチングレジストをはく離して回路を形成した。このようにして非スルーホール両面プリント配線板を作製した。作製したプリント配線板をN-メチル-2-ピロリドン中に浸漬し、100℃で3時間加熱したところ、ポリイミドは溶解し、ガラスクロス、銅箔が分離できた。更にポリイミドのN-メチル-2-ピロリドン溶液を、水の中に滴下し、ポリイミド固形物を回収することができた。

#### 【0017】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による積層板、プリント配線板は、はんだ耐熱性を有しかつリサイクルが可能であり、環境保護及び省資源に有用なものである。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**